

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-097027  
(43)Date of publication of application : 09.04.1999

---

(51)Int.CI.

H01M 4/62  
H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 09-272130

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1997

(72)Inventor : INOUE TOMOHIRO

---

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary cell excellent in cyclic characteristics by providing a positive electrode which is high in capacity, and is prevented from being lowered in cell capacity and the like even after charging/discharging have been cycled.

**SOLUTION:** A nonaqueous electrolyte secondary cell formed out of at least a positive electrode, an electrolyte layer containing non-aqueous electrolyte, and of a negative electrode capable of occluding/releasing lithium, is provided with a sheathing layer over the surface of the positive electrode. The sheathing layer is composed of ion conductive high polymer, water soluble high polymer, alkaline metallic salt, oxide, and of hydroxide or conductive carbon. As positive electrode active material, for example, lithium contained composite oxide is used. As a practical example, coating for the positive electrode prepared in such a way that LiCoO<sub>2</sub> and conductive graphite are added to the N-methyl pyrrolidone solution of polyvinylidenefluoride, is applied over an Al foil and dried so as to allow the positive electrode to be formed. The sheathing layer is formed in such a way that polyethylene oxide solution is sprayed over the positive electrode.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-97027

(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	F I	
H 01 M 4/62		H 01 M 4/62	Z
4/02		4/02	C
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
			B

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-272130	(71)出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日 平成9年(1997)9月18日	(72)発明者 井上 智博 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で充放電サイクル後も電池容量などの低下しない正極を設けることにより、サイクル特性の優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも正極、非水電解液を含有する電解質層、リチウムを吸収放出可能な負極からなる非水電解質二次電池において、正極表面に被覆層を設ける。被覆層はイオン伝導性高分子、水溶性高分子、アルカリ金属塩、酸化物、水酸化物または導電性炭素で形成する。正極活性質には、たとえばリチウム含有複合酸化物を用いる。実施例では、ポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液にLiCO<sub>2</sub>と導電性黒鉛とを加えて調製した正極用塗料をAl箔上に塗布・乾燥して正極を作製した。この正極にポリエチレンオキサイドの溶液をスプレー塗布することにより被覆層を形成した。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも正極、非水電解液を含有する電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な負極からなる非水電解質二次電池において、正極表面に被覆層を設けたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 請求項1において、被覆層がイオン伝導性高分子であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 請求項1において、被覆層が水溶性高分子であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項4】 請求項1において、被覆層がアルカリ金属塩、酸化物または水酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項5】 請求項1において、被覆層が導電性炭素であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項6】 請求項1において、正極活物質がリチウム含有複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項7】 請求項6において、正極活物質がリチウム含有マンガン複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項8】 請求項1において、電解質層に含有される電解質塩がLiPF<sub>6</sub>であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項9】 請求項1において、電解質層が高分子固体電解質層であることを特徴とする非水電解質二次電池。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩には目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチールカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で、これらの電力を支える二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に代わる高エネルギー密度電池として、リチウム二次電池の開発が急速に進められてきた。

【0003】これらの電池を構成する負極活物質では、リチウム金属を電極として用いると高起電力が得られ、軽量で高密度化しやすくなるが、充放電によってデンドライトが生成し、これが電解液を分解するなどの悪影響を与え、さらに、このデンドライトが成長すると正極に達し、電池内短絡を起こすという問題点があった。そこ

で、リチウム合金を負極として用いると、このような問題は緩和されるが、二次電池として満足できるような容量が得られなかつた。このため、負極活物質として、リチウムを吸蔵放出でき、安全性の高い炭素材料を用いることが提案され、今まで多くの研究がなされてきた。

【0004】たとえば、特開平2-66856号公報には、負極活物質として、フルフリル樹脂を1100°Cで燃焼した導電性炭素材料を用いることが提案されている。また、特開昭61-277515号公報には、芳香族ポリイミドを不活性雰囲気下で2000°C以上の温度で熱処理して得られる導電性炭素材料を負極活物質に用いることが開示され、さらに、特開平4-1115457号公報には、易黒鉛性球状炭素を黒鉛化したものを負極活物質に用いることが開示されている。さらに特開昭61-77275号公報には、フェノール系高分子を熱処理したポリアセニン構造の絶縁性、あるいは半導体性の炭素材料を電極に用いた二次電池が開示されている。

【0005】一方、正極活物質としては、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>S<sub>6</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、CoO<sub>2</sub>などの遷移金属酸化物、あるいは遷移金属カルコゲン化合物などがあり、無機材料を活物質とした例が数多く研究されてきた。さらに、最近では、高エネルギー化のために作動電圧が4Vを示す、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等、LiMO<sub>2</sub>で示される層状構造を有する複合酸化物、または、LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で示されるスピネル構造を有する複合酸化物が提案されている

(特公昭63-59507号公報、特公平8-21431号公報)。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、負極に炭素材料を用いることにより、充放電サイクル特性が向上するのにに対して、正極はいずれの活物質を用いた場合でも、酸化状態という過酷な条件で使用されることも原因して、サイクル特性の問題は解決されていないのが現状である。特に最近の4V級の活物質であるLi含有複合酸化物の使用は、この問題をより一層深刻なものにしている。このため、LiMO<sub>2</sub>、LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>タイプの活物質では、遷移金属Mの一部を他の元素で置換することにより、サイクル特性を向上させる試みが多数行われてきた(特開昭63-211565号公報、特開平2-139861号公報、特開平2-278661号公報)。しかしながら、初期容量の低下なしにサイクル特性を向上させるのは困難であった。

【0007】従って、本発明の目的は、高容量で充放電サイクル後も電池容量などの低下しない正極を設けることにより、サイクル特性の優れた非水電解質二次電池を提供することである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するため検討した結果、正極表面に被覆層を設ける

ことによって、サイクル特性の優れた非水電解質二次電池が得られることを見い出した。すなわち、請求項1に記載の非水電解質二次電池は、少なくとも正極、非水電解液を含有する電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な負極からなる非水電解質二次電池において、正極表面に被覆層を設けたことを特徴とする。

【0009】請求項2に記載の非水電解質二次電池は、請求項1において、被覆層がイオン伝導性高分子であることを特徴とする。

【0010】請求項3に記載の非水電解質二次電池は、請求項1において、被覆層が水溶性高分子であることを特徴とする。

【0011】請求項4に記載の非水電解質二次電池は、請求項1において、被覆層がアルカリ金属塩、酸化物、水酸化物であることを特徴とする。

【0012】請求項5に記載の非水電解質二次電池は、請求項1において、被覆層が導電性炭素であることを特徴とする。

【0013】請求項6に記載の非水電解質二次電池は、請求項1において、正極活物質がリチウム含有複合酸化物であることを特徴とする。

【0014】請求項7に記載の非水電解質二次電池は、請求項6において、正極活物質がリチウム含有マンガン複合酸化物であることを特徴とする。

【0015】請求項8に記載の非水電解質二次電池は、請求項1において、電解質層に含有する電解質塩がLiPF<sub>6</sub>であることを特徴とする。

【0016】請求項9に記載の非水電解質二次電池は、請求項1において、電解質層が高分子固体電解質層であることを特徴とする。

【0017】正極表面に被覆層を設けることによってサイクル特性の優れた非水電解質二次電池が得られる理由は種々考えられるが、その一つには、正極表面の被覆層が、特に電解質層構成成分の分解生成物などによる正極活物質の溶出、分解などの劣化を最小限に抑えることに寄与して、サイクル特性の劣化を抑えているものと考えられる。

【0018】本発明において被覆層はイオン伝導性高分子、水溶性高分子、アルカリ金属塩、酸化物、水酸化物または導電性炭素が好ましく、正極活物質としてはリチウム含有複合酸化物が好ましい。正極活物質としてリチウム含有マンガン複合酸化物を用い、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を使用すると、特に顕著な作用効果が得られる。さらに、電解質層が高分子固体電解質の場合にも効果的である。

【0019】以下、本発明に係る非水電解質二次電池の構成について説明する。本発明の電池において用いられる正極活物質とはTiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>S<sub>6</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、CoO<sub>2</sub>等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物及び、これらとLiとの複合体

が挙げられる。このLi含有複合酸化物としては、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiFeO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、または、これらのLi含有複合酸化物のCo、Ni、Fe、Mnの一部を他の元素Xに置き換えたもの、すなわちLiCo<sub>1-n</sub>X<sub>n</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>1-n</sub>X<sub>n</sub>O<sub>2</sub>、LiFe<sub>1-n</sub>X<sub>n</sub>O<sub>2</sub>、LiMn<sub>2-n</sub>X<sub>n</sub>O<sub>4</sub>等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、これらの中では、Li含有複合酸化物が特に効果的である。また、これらのLi含有複合酸化物は炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等を出発原料として、高温で焼成することにより合成され、平均粒径が10μm以下が好ましく、8μm以下が特に好ましい。さらに、これらの活物質は数種類を複合化して用いてもよい。

【0020】これらの活物質を用いた正極は、活物質をジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランなどの溶媒中で、必要に応じて結着剤、導電剤を混合分散した高温度の塗料液を集電体上に塗布乾燥して作製できる。この分散方法としては、ロールミル、ボールミル、バレンミルなどが挙げられ、塗布方法としては、ワイヤーバー法、ブレードコーティング法、スプレー法などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0021】前記結着剤としては、活物質の特性を阻害しないことを前提として、耐電解液性が優れ、電極膜を維持するための機械的強度が強いものが求められる。たとえば、テフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、二トロセルロース、シアノエチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリクロロブレン、ポリビニルピリジンなどが挙げられる。前記導電剤は、構成された電池系内において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよく、天然黒鉛、人造黒鉛などが、通常用いられる。

【0022】正極上に設けられる被覆層については、リチウムの移動を妨げないこと、電解液に対して安定であり不溶であることが必要であり、その材質、作製方法等は限定されない。これらの例としては、前述のようにイオン伝導性高分子、水溶性高分子、アルカリ金属塩、酸化物、水酸化物、導電性炭素などが挙げられる。イオン伝導性高分子の場合には、通常高分子固体電解質に用いられているようなポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどのポリマーマトリックス、および、必要に応じて電解質塩を溶解した複合体を塗布法などによって被覆層として形成する方法や、ビニルフルオライド、オクタメチルテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルシクロシロキサンなどの重合膜をプラ

ズマCVDによって形成する方法が挙げられる。

【0023】水溶性高分子の場合には、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、スチレン・無水マイレン酸共重合体の加水分解物またはその水溶性塩、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、またはその水溶性塩、ポリアクリル酸またはその水溶性塩などが挙げられる。ただし、ポリビニルアルコールがより効果的であり、重合度が高くケン化度の高いものほど良い。これらは単独で、または2種類以上を混合して用いる。水溶性塩としてはリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩などが挙げられるが、リチウム塩が好ましい。

【0024】これらは、水やアルコールなどの極性溶媒を用いて塗布することによって、被覆層を形成する方法が考えられる。アルカリ金属塩、酸化物、水酸化物の場合には、これらを溶解した水溶液を塗布する方法、プラズマ処理による方法などが挙げられる。導電性炭素の場合には、前述の正極用の導電剤に用いた導電性炭素を塗布法、蒸着法、スパッタ法などによって被覆層を形成する方法が挙げられる。これらの方法によって形成される被覆層の厚さは、0.1～50μmが好ましく、0.5～10μmが特に好ましい。

【0025】本発明の電池に用いられる負極材料としてはリチウム金属、Pb、Bi、Snなどの低融点金属とLiとの合金、Li-Al合金などのリチウム合金、炭素質材料などが用いられる。炭素質負極活物質としてはグラファイト（黒鉛）、ピッチコーラス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。炭素負極は前述のように、炭素体と接着剤から湿式抄紙法により、または炭素材料と接着剤を混合した塗料から塗工法により作製される。

【0026】負極の接着剤としては、正極と同様、テフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン／ブタジエンゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリクロロプロレン、ポリビニルビリジンなどが挙げられる。

【0027】本発明に使用する正負極集電体としては、例えば、ステンレス鋼、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスバンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布が挙げられる。なかでも、電気伝導度、化学的安定性、電気化学的安定性、経済性、加工性等を考えるとアルミニウム、ステンレス鋼を用いることが特に好ましい。軽量性、電気化学的安定性を考慮すると、

アルミニウムが更に好ましい。

【0028】さらに、本発明に使用される正極集電体層、及び負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面積が大きくなるとともに、密着性も向上し、電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作製においては、粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッティングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。

【0029】ステンレス鋼の場合、前記粗面化方法としてはブラスト処理が、アルミニウムの場合はエッティング処理（エッチドアルミニウム）が、それぞれ好ましい。アルミニウムはやわらかい金属であるため、ブラスト処理では効果的な粗面化処理を施すことができなくて、アルミニウム自体が変形してしまう。これに対してエッティング処理は、アルミニウムの変形やその強度を大きく下げることなくμmオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化方法としては最も好ましいものである。

【0030】最後に本発明に使用される非水電解液であるが、まず、電解質としては、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiBr、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>などが挙げられ、特に限定されるものではないが、分解の起こり易いLiPF<sub>6</sub>の場合に特に効果的である。設定するべき電解質濃度は使用する電極、電解液によって異なるが、0.1～10mol/lが好ましい。

【0031】そして、電解液を構成する溶媒としては、たとえば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ジメチルスルホキシカルボネートなどの硫黄化合物；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらは単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0032】また、本発明では高分子固体電解質を用いる場合にも大きな効果がある。高分子固体電解質としてはポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどのポリマー・マトリックスとして、これらに電解質塩を溶解した複合体、あるいは、さらに溶媒を含有するゲル架

橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、高分子量重合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質などが挙げられる。

【0033】さらに、本発明の電池においては、セパレーターを使用することもできる。セパレーターとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、且つ、溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレーター例としては、ガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。

#### 【0034】

##### 【実施例】

###### 実施例1

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{CoCO}_3$  を  $0.5/1$  のモル比で混合し、空気中  $900^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成することにより  $\text{LiCoO}_2$  を合成した。ポリフッ化ビニリデン 3 重量部を N-メチルピロリドン 80 重量部に溶解し、これに前記  $\text{LiCoO}_2$  91 重量部と、導電性黒鉛 6 重量部を加え、ロールミル法にて不活性雰囲気下で混合分散して正極用塗料を調製した。これを大気中にてドクターブレードを用いて、厚さ  $20\ \mu\text{m}$  の A1 箔上に塗布し、 $120^\circ\text{C} \cdot 20$  分間乾燥させ、ロースイプレスして膜厚  $50\ \mu\text{m}$  の正極を作製した。ポリエチレンオキサイド（重合度 25

0）の水／エタノール（ $1/1$  : 体積比）5% 溶液をスプレー塗布して、上記正極上に厚さ  $5\ \mu\text{m}$  の被覆層を形成した。

【0035】正極として上記被覆層を設けた正極を、対極として Li 板を、電解液として  $\text{LiPF}_6$  のエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート（ $5/5$  : 体積比）溶液  $2.0\ \text{mol/l}$  をそれぞれ用いて、充放電試験を行った。充放電試験では、東洋システム製 TOSCAT 3000U 型充放電測定装置を用いて、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で電池電圧が  $4.2\text{ V}$  になるまで充電し、10 分の休止後、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$  の電流で電池電圧が  $3.0\text{ V}$  まで放電し、10 分の休止という充放電を繰り返した。初期と 200 サイクル目の放電容量密度 ( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ ) を [表 1] に示した。

#### 【0036】実施例2

$\text{LiOH}$  と  $\text{Ni(OH)}_2$  を  $1.0/1.0$  のモル比で混合し、空気中  $800^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成して  $\text{LiNiO}_2$  を合成した。下記樹脂組成物 3 重量部を N-メチルピロリドン 80 重量部に溶解し、これに前記  $\text{LiNiO}_2$  91 重量部および導電性黒鉛 6 重量部を加え、ロールミル法にて不活性雰囲気下で混合分散して、正極用塗料を調製した。これを大気中にてドクターブレードを用いて厚さ  $20\ \mu\text{m}$  の A1 箔上に塗布し、 $130^\circ\text{C} \cdot 20$  分間乾燥させ、ロールプレスして膜厚  $50\ \mu\text{m}$  の正極を作製した。

##### 〔樹脂組成物〕

- ・4-ビニルピリジン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート  
( $1/3$  モル) 共重合体：100 重量部
- ・ヘキサメチレンジイソシアネート MEK オキシムブロック  
(住友バイエルウレタン(株) 製 BL3175) : 5 重量部

【0037】ポリフッ化ビニリデンの N-メチルピロリドン 5% 溶液を上記正極上にドクターブレードを用いて塗布し、厚さ  $3.5\ \mu\text{m}$  の被覆層を形成した。以下、実施例 1 と同様にして評価した。

#### 【0038】実施例3

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{MnO}_2$  を  $0.5/2.0$  のモル比で混合し、空気中  $800^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成して  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を合成した。ポリフッ化ビニリデン 3 重量部を N-メチルピロリドン 80 重量部に溶解し、前記  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  91 重量部および導電性黒鉛 6 重量部を加え、ロールミル法にて不活性雰囲気下で混合分散して正極用塗料を調製した。これを大気中にてドクターブレードを用いて厚さ  $20\ \mu\text{m}$  の A1 箔上に塗布し、 $120^\circ\text{C} \cdot 20$  分間乾燥させ、ロールプレスして膜厚  $50\ \mu\text{m}$  の正極を作製した。この正極上に、プラズマ CVD 法によりビニルフルオライドを重合処理して、厚さ  $0.7\ \mu\text{m}$  の被覆層を形成した。なお、プラズマ CVD 条件は、放電出力  $20\text{ W}$ 、放電周波数  $10\text{ MHz}$ 、チャンバー内圧  $2 \times 10^{-2}\ \text{torr}$  であった。以下、実施例 1 と同様に評価した。

【0039】実施例4

実施例 3 で作製した正極上に、ポリビニルアルコール（重合度 1700、けん化度 99.3 mol% 以上）2.5 重量部を純水 80 重量部に加熱溶解した溶液を、ドクターブレードにて塗布し、厚さ  $2.5\ \mu\text{m}$  の被覆層を形成した。以下、実施例 1 と同様にして評価した。

#### 【0040】実施例5

実施例 4 において、ポリビニルアルコールの代わりにヒドロキシエチルセルロースを用いた以外は実施例 4 と同様にした。

#### 【0041】実施例6

実施例 3 で作製した正極上に、プラズマ CVD 法により炭酸リチウムをソースターゲットとして、厚さ  $0.5\ \mu\text{m}$  の被覆層を形成した。なお、プラズマ CVD 条件は、放電出力  $50\text{ W}$ 、放電周波数  $10\text{ MHz}$ 、チャンバー内圧  $2 \times 10^{-2}\ \text{torr}$  であった。以下、実施例 1 と同様に評価した。

#### 【0042】実施例7

ポリフッ化ビニリデン3重量部をN-メチルピロリドン80重量部に溶解し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 91重量部および導電性黒鉛6重量部を加え、ロールミル法にて不活性雰囲気下で混合分散して正極用塗料を調製した。これを大気中にてドクターブレードを用いて厚さ20μmのAl箔上に塗布し、120°C・20分間乾燥させ、ロールプレスして膜厚50μmの正極を作製した。この正極を、平均粒径50μmのリチウム粉末を分散させたヘキサン溶液に浸漬し、減圧乾燥・圧延後さらに、水分を1000ppm含有したテトラヒドロフラン中に浸漬した後、減圧乾燥し、厚さ30μmの水酸化リチウムの被覆層を形成した。

【0043】正極として上記被覆層を設けた正極を、対極としてLi板を、電解液としてLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>のエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート(5/5:体積比)溶液2.0mol/lを用いて充放電試験を行った。充放電試験では、東洋システム製TOSCAT 3000U型充放電測定装置を用いて、0.4mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電池電圧が3.7Vになるまで充電し、10分の休止後、0.4mA/cm<sup>2</sup>の電流で、電池電圧が2.5Vまで放電し、10分の休止という充放電を繰り返し、初期と200サイクル目の放電容量密度(mAh/cm<sup>3</sup>)を測定した。

#### 【0044】実施例8

導電性炭素(ロンザグラファイトKS-6)15重量部をトルエン85重量部中に分散し、実施例3で作製した正極上にドクターブレードにて塗布し、厚さ10μmの被覆層を形成した。以下、実施例1と同様に評価した。

#### 【0045】実施例9

導電性炭素(ロンザグラファイトKS-6)15重量部をトルエン85重量部中に分散し、実施例2で作製した正極上にドクターブレードにて塗布し、厚さ8μmの被覆層を形成した。以下、実施例1と同様に評価した。以上の実施例2～9における、初期と200サイクル目の放電容量密度(mAh/cm<sup>3</sup>)を【表1】に示した。

#### 【0046】実施例10

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン65重量部に溶解し、天然黒鉛32重量部を加え、ロールミル法にて不活性雰囲気下で混合分散して負極用塗料を調製した。これを大気中にてドクターブレードを用いて厚さ20μmの銅箔上に塗布し、120°C・20分間乾燥させ、ロールプレスして膜厚50μmの負極を作製した。次に、LiPF<sub>6</sub> 20重量部および、エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート(5/5:体積比)70重量部を混合し、電解液を調製した。これにポリオキシエチレンアクリレート12.8重

量部、トリメチルプロパンアクリレート0.2重量部および、ベンゾインイソプロピルエーテル0.02重量部を添加して混合溶解し、光重合溶液を調製した。

【0047】上記負極、および実施例4で作製した正極に上記光重合性溶液を浸透させ、高圧水銀灯を照射して電解液を固体化した。これらを積層して、発電要素部に均一に圧力をかけつつ、三辺を熱封止した後、残りの一辺を減圧下で封止して電池を作製した。充放電試験では、東洋システム製TOSCAT 3000U型充放電測定装置を用いて、10mAの電流で電池電圧が3.3～4.2Vで充放電を繰り返した。この際の、初期と200サイクル目の放電容量を【表2】に示した。

#### 【0048】比較例1

実施例1において、正極上に被覆層を設けなかった以外は実施例1と同様にした。

#### 【0049】比較例2

実施例2において、正極上に被覆層を設けなかった以外は実施例2と同様にした。

#### 【0050】比較例3

実施例2において、正極活物質をLiNi<sub>0.9</sub>CO<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>とし、正極上に被覆層を設けなかった以外は実施例2と同様にした。なお、LiNi<sub>0.9</sub>CO<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>は、LiOH, Ni(OH)<sub>2</sub>およびCo(OH)<sub>2</sub>を1.0/0.9/0.1のモル比で混合し、空気中800°Cで24時間焼成して得た。

#### 【0051】比較例4

実施例3において、正極上に被覆層を設けなかった以外は実施例3と同様にした。

#### 【0052】比較例5

実施例3において、正極活物質をLiMn<sub>1.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>とし、正極上に被覆層を設けなかった以外は実施例3と同様にした。なお、LiMn<sub>1.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびNiCO<sub>3</sub>を0.5/0.95/0.9のモル比で混合し、空気中850°Cで10時間焼成して得た。

#### 【0053】比較例6

実施例7において、正極上に被覆層を設けなかった以外は実施例7と同様にした。以上の比較例1～6における、初期と200サイクル目の放電容量密度(mAh/cm<sup>3</sup>)を【表1】に示した。

#### 【0054】比較例7

実施例10において、正極上に被覆層を設けなかった以外は実施例10と同様にした。初期と200サイクル目の放電容量を【表2】に示した。

#### 【0055】

【表1】

放電容量密度 (mA h/cm <sup>3</sup> )		
	初期	200サイクル目
実施例 1	3 4 8	3 1 3
実施例 2	5 6 3	4 6 9
実施例 3	3 0 9	2 8 0
実施例 4	3 1 4	2 8 9
実施例 5	3 1 1	2 7 8
実施例 6	3 1 5	2 9 1
実施例 7	2 2 0	2 1 1
実施例 8	3 0 6	2 7 6
実施例 9	5 5 1	4 4 2
比較例 1	3 4 8	2 6 9
比較例 2	5 6 5	1 7 2
比較例 3	5 2 0	3 9 0
比較例 4	3 1 5	2 0 8
比較例 5	2 9 3	2 2 1
比較例 6	2 2 0	1 9 5

【0056】

【表2】

放電容量 (mA h)		
	初期	200サイクル目
実施例 10	5 5	4 9
比較例 7	5 5	2 1

【0057】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば以下の効果が得られる。

(1) 請求項1～5

所定の非水電解質二次電池において正極表面に被覆層を設けたので、電池に係る他の特性を低下させることなく、サイクル特性を向上させることができる。

【0058】(2) 請求項6

正極活物質としてのリチウム含有複合酸化物の特性を有效地に引き出すことが可能となり、高容量化が実現できるとともに、これらの活物質で問題となるサイクル特性の改善を達成することができる。

【0059】(3) 請求項7

正極活物質としてリチウム含有マンガン複合酸化物を用いたので、サイクル特性が大幅に向上した非水電解質二次電池を得ることができる。

【0060】(4) 請求項8

電解質層に含有される電解質塩がLiPF<sub>6</sub>である場合にも、この電解質塩に起因する容量のサイクル劣化を最小限に抑えることができる。

【0061】(5) 請求項9

高分子固体電解質は、他の電池構成材料とのマッチングに優れているため、これを電解質層の構成材料に用いても電池容量は低下しない。